

## 明 細 書

### アンモニア含有ガスの処理方法および装置

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、アンモニア( $\text{NH}_3$ )含有ガスの処理方法および装置に係り、特に、排ガス中の $\text{NH}_3$ または廃液中から気相に追い出された $\text{NH}_3$ を無害化する方法であって、高濃度の $\text{NH}_3$ を高効率で窒素に酸化、分解することができる $\text{NH}_3$ 含有ガスの処理方法および装置に関する。

#### 背景技術

- [0002]  $\text{NH}_3$ を含有する排ガスおよび廃液は、半導体工場など各種工場から多量に排出され、臭気公害や水質の悪化など多様な害をもたらしている。特に、近年では、工業排水に含まれる $\text{NH}_3$ による赤潮の発生など海水の富栄養化が社会問題になり、排水中の $\text{NH}_3$ 濃度を厳しく制限する法が整備され始めている。このため、 $\text{NH}_3$ を無害化する技術について種々の研究、開発がなされ、 $\text{NH}_3$ 含有排出物の処理技術として、次のようなものが主流になりつつある。
- [0003] すなわち、気相中の $\text{NH}_3$ を分解する技術としては、 $\text{NH}_3$ を触媒で接触酸化する方法が、一方、工業排水中に含まれる $\text{NH}_3$ を分解する技術としては、排水中の $\text{NH}_3$ を曝気塔や蒸散塔で気相に移行させたのち、上述した触媒を用いて接触酸化して無害化する方法が知られている。これらの技術は、脱硝活性成分による脱硝機能と、貴金属成分による、 $\text{NH}_3$ を酸化して窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )を生成する機能とを併せ持つ多元機能触媒を使用するものであり、例えば数%の $\text{NH}_3$ を効率よく無害な窒素( $\text{N}_2$ )に変換できる技術として注目されている。

特許文献1:特開平05-146634号公報

特許文献2:特開2000-317272号公報

#### 発明の開示

#### 発明が解決しようとする課題

- [0004] しかしながら上記従来技術には、排ガス中の $\text{NH}_3$ 濃度またはガス中に移行した $\text{NH}_3$ 濃度が高い場合に、 $\text{NH}_3$ の酸化反応熱によって触媒自体が熱劣化したり、触媒

層内の温度上昇に起因して $\text{NH}_3$  から一酸化窒素( $\text{NO}$ )を生成する反応が進行し過ぎるという問題があった。例えば多元機能触媒(以下、 $\text{NH}_3$  分解触媒という)を充填した反応塔で排ガス中に含まれる高濃度の $\text{NH}_3$  を無害化する際、 $\text{NH}_3$  の酸化熱が触媒入口部に集中して触媒の寿命を短くしたり、反応熱による温度上昇に起因して、脱硝機能と $\text{NH}_3$  から $\text{NO}$ を発生させる機能とのバランスが崩れ、 $\text{NO}_x$ などの副生物が多量に発生するという問題があった。

[0005] そこで、このような問題を避けるために、図5に示したように、 $\text{NH}_3$  分解触媒層2の前流側に公知の耐熱性の高い貴金属系酸化触媒層12を配置して $\text{NH}_3$  の一部を予め $\text{NO}_x$ に変換した後、前記 $\text{NH}_3$  分解触媒層2に導入する方法が考えられたが、この方法においても、排ガス中の $\text{NH}_3$  濃度が高い場合には、反応熱により前記貴金属系酸化触媒層12による $\text{NH}_3$  酸化反応が熱暴走して大量の $\text{NO}_x$ が副生されるという問題が生じる。またこの方法は、ガス流量や $\text{NH}_3$  濃度が変動すると、予め分解する $\text{NH}_3$  の割合が大きく変化するので、後流部で $\text{NH}_3$  を完全に分解できなくなるおそれもあった。

[0006] 本発明の課題は、上記従来技術の問題点をなくし、高濃度の $\text{NH}_3$  を含む排ガス中の $\text{NH}_3$  を、触媒の劣化や副生物の増大を招くことなく、効率よく分解、処理して無害化することができる、 $\text{NH}_3$  含有ガスの処理方法および装置を提供することにある。

#### 課題を解決するための手段

[0007] 上記課題は、高濃度の $\text{NH}_3$  を含むガスを、あらかじめ $\text{NH}_3$  を酸化して $\text{NO}_x$ を生成する機能を有する触媒層と、このような機能を有さない触媒層を並列に配置した前処理触媒層を通過させた後、脱硝機能、すなわち、窒素酸化物を接触還元する機能と、 $\text{NH}_3$  を酸化して $\text{NO}_x$ を生成する機能とを併せもつ $\text{NH}_3$  分解触媒層に接触させることにより、解決することができる。

[0008] すなわち、本願で特許請求する発明は、以下のとおりである。

(1)アンモニア( $\text{NH}_3$ )を含有するガスを、 $\text{NH}_3$  を酸化して一酸化窒素( $\text{NO}$ )を生成する機能を有する触媒層と、該機能を有さない触媒層とを並列に有する前処理触媒層を通過させた後、脱硝機能と、 $\text{NH}_3$  を酸化して $\text{NO}$ を生成する機能とを併せもつ触媒層を通過させることを特徴とする $\text{NH}_3$  含有ガスの処理方法。

(2) 前記前処理触媒層が、流路断面の一部が、白金(Pt)、パラジウム(Pd)またはロジウム(Rh)が担持されたゼオライト、シリカ、チタニア、ジルコニアおよびアルミナから選ばれた $\text{NH}_3$ 酸化活性成分を含む触媒層からなり、該流路断面の他の部分が前記 $\text{NH}_3$ 酸化活性成分を含まない触媒層からなることを特徴とする(1)に記載の方法。

[0009] (3) 前記脱硝機能と、 $\text{NH}_3$ を酸化してNOを生成する機能とを併せもつ触媒が、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )と、バナジウム(V)、タングステン(W)およびモリブデン(Mo)のうち少なくとも1種の酸化物と、白金(Pt)を担持したゼオライト、チタニア、アルミナまたはジルコニアとを含むことを特徴とする(1)または(2)に記載の方法。

(4) 前記前処理触媒層で処理したガス中の $\text{NH}_3$ 濃度が $\text{NO}_x$ 濃度よりも大きくなるように、前処理触媒における $\text{NH}_3$ を酸化してNOを生成する機能を有する触媒層の流路と、該機能を有さない触媒層の流路への $\text{NH}_3$ 含有ガスの供給量を制御することを特徴とする(1)〜(3)の何れかに記載の方法。

[0010] (5) 前記 $\text{NH}_3$ を含有するガスが、排水中の $\text{NH}_3$ を気相中に移行させた後のガスである(1)〜(4)の何れかに記載の方法。

(6) アンモニア( $\text{NH}_3$ )を含有するガスの流路断面にガス流れ方向に沿って、 $\text{NH}_3$ を酸化して一酸化炭素(NO)を生成する機能を有する前処理触媒層と、脱硝機能と、 $\text{NH}_3$ を酸化してNOを生成する機能を併せ持つ触媒層とを順次設けた $\text{NH}_3$ 含有ガスの処理装置であって、前記前処理触媒層は、流路断面の一部が、白金(Pt)、パラジウム(Pd)またはロジウム(Rh)が担持されたゼオライト、シリカ、チタニア、ジルコニアおよびアルミナからなる群から選ばれた $\text{NH}_3$ 酸化活性成分を含む触媒層からなり、該流路断面の他の部分が前記 $\text{NH}_3$ 酸化活性成分を含まない触媒層からなることを特徴とする $\text{NH}_3$ 含有ガスの処理装置。

[0011] (7) 前処理触媒層出口ガス中の $\text{NH}_3$ 濃度が $\text{NO}_x$ 濃度よりも大きくなるように、前処理触媒層における前記 $\text{NH}_3$ 酸化活性成分を含む触媒層と、該酸化成分を含まない触媒層との割合を設定した(6)に記載の装置。

(8) 前記ガス流路断面の一部が、白金(Pt)、パラジウム(Pd)またはロジウム(Rh)が担持されたゼオライト、シリカ、チタニア、ジルコニアおよびアルミナから選ばれた $\text{NH}_3$ 酸化活性成分を含む触媒層からなり、該流路断面の他の部分が前記 $\text{NH}_3$ 酸化活性成

分を含まない触媒層からなる、(6)または(7)に記載の装置に用いる前処理触媒。

## 発明の効果

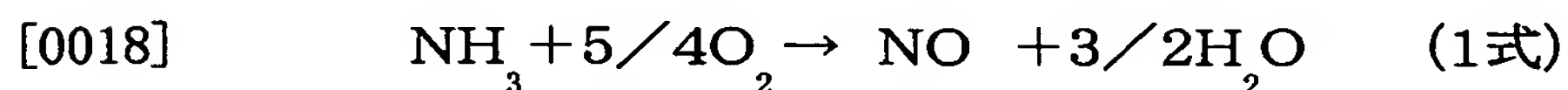
- [0012] 本願の請求項1に記載の発明によれば、前流側の前処理触媒層で、後流側のNH<sub>3</sub>分解触媒層に流入するガス中のNH<sub>3</sub>濃度を、該NH<sub>3</sub>分解触媒層におけるNH<sub>3</sub>分解反応に適した濃度まで低減することができるので、高濃度のNH<sub>3</sub>を含有するガスであっても、触媒層の熱的劣化を招くことなく、また副生物であるNO<sub>x</sub>の発生を増加させることなく効率よく処理することができる。
- [0013] 本願の請求項2に記載の発明によれば、上記発明の効果に加え、流路の一部が、貴金属を担持した酸化活性成分を含む触媒層からなる前処理触媒によって排ガス中のNH<sub>3</sub>濃度を後流のNH<sub>3</sub>分解触媒層で処理可能な濃度まで低減することができる。
- [0014] 本願の請求項3に記載の発明によれば、上記発明の効果に加え、所定濃度まで低減したNH<sub>3</sub>含有ガス中の前記NH<sub>3</sub>を、所定の金属および貴金属を含むNH<sub>3</sub>分解触媒層を用い、脱硝機能とNH<sub>3</sub>をNOに酸化する機能とをバランスさせて効率よく分解、処理することができる。
- [0015] 本願の請求項4に記載の発明によれば、上記発明の効果に加え、前処理触媒層出口ガス中のNH<sub>3</sub>濃度を、効率よくNO<sub>x</sub>濃度よりも大きくすることができる。
- 本願の請求項5に記載の発明によれば、上記発明の効果に加え、高濃度のNH<sub>3</sub>を含有する排液であっても、該排液中のNH<sub>3</sub>を気相に移行させたのち、効率よく分解して無害化することができる。
- [0016] 本願の請求項6に記載の発明によれば、後流のNH<sub>3</sub>分解触媒層に流入するガス中のNH<sub>3</sub>濃度を、該NH<sub>3</sub>分解触媒層における処理に適した濃度まで低減することができるので、希釈用の空気、水蒸気等を使用することなく、またはその使用量を極力低減して、高濃度のNH<sub>3</sub>含有ガスを効率よく処理することができる。
- 本願の請求項7および8に記載の発明によれば、排ガスに含まれるNH<sub>3</sub>の一部を効率よくNOに酸化することができる。
- [0017] ここで、図3に基づいて、本発明の原理を説明する。

図3は、Pt、Pd、Rhなどの貴金属担持触媒によるNH<sub>3</sub>酸化率の温度依存性例を、N



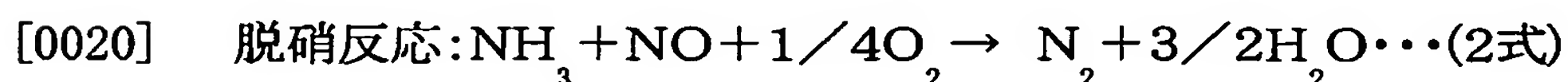
$\text{H}_3$ 濃度が高い場合(太線)と低い場合(細線)について示したものである。

貴金属担持触媒の存在下における $\text{NH}_3$ 酸化反応は下記1式で示され、大きな発熱を伴う。



従って、 $\text{NH}_3$ 濃度が高いと酸化反応により処理ガス温度が上昇し、それに伴って反応速度が速くなり、 $\text{NH}_3$ 酸化率の変化は図3中太線で示したように、急激に立ち上がる特性を示す。そしてこのような急激な立ち上がり特性を有するために、入口温度、 $\text{NH}_3$ 濃度、またはガス量の僅かな変化により、 $\text{NH}_3$ 酸化率はゼロ%か100%のどちらかに近い値に変動することになる。従って、上述した従来技術のように、 $\text{NH}_3$ 分解触媒層の前流側に、貴金属系酸化触媒層を設置して予め $\text{NH}_3$ を部分的に酸化させて $\text{NH}_3$ 濃度を低減させた後、 $\text{NH}_3$ 分解触媒層に導入して処理しようとしても、 $\text{NH}_3$ の大部分が前流の貴金属系酸化触媒層で $\text{NO}_x$ に酸化されてしまうので、 $\text{NO}_x$ が未処理のまま系外に放出されるという問題が生じる。

[0019] これに対して、本発明では、前処理触媒層が、 $\text{NH}_3$ を酸化して $\text{NO}$ を生成する機能を有する触媒層、すなわち、貴金属触媒が担持された触媒層と担持されない触媒層が、例えば図2(A)、(B)または(C)の断面構造に示したように $\text{NH}_3$ 酸化成分を有する触媒層3と、該酸化成分を有しない触媒層4とが混在した構造を有しているので、貴金属触媒が担持された触媒層3で100%近い $\text{NH}_3$ の酸化が起こっても、貴金属触媒が担持されていない触媒層4を通過する $\text{NH}_3$ は分解せずに残存する。従って、貴金属成分を担持された触媒層と担持されない触媒層とを通過するガス量の割合(各断面に占める触媒流路の割合)を選択することにより、高濃度の $\text{NH}_3$ を任意の割合で部分酸化することができる。このように、被処理ガスを予め上記の前処理触媒に流通させて、後流の $\text{NH}_3$ 分解触媒層に流入するガス中の $\text{NH}_3$ 濃度を低減することにより、 $\text{NH}_3$ 分解触媒を異常な高温にすることなく、ガス中の $\text{NH}_3$ を効率よく分解することができる。このとき、 $\text{NH}_3$ 濃度> $\text{NO}_x$ 濃度になるように調整することが好ましい。これによって脱硝反応と触媒内部 $\text{NH}_3$ 酸化反応の協奏作用(下記2式、3式)で $\text{NH}_3$ 、 $\text{NO}_x$ 共に数ppm以下まで低減することができる。



触媒内部 $\text{NH}_3$ 酸化反応： $\text{NH}_3 + 5/4 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + 3/2 \text{H}_2\text{O}$  (3式)

### 図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明に適用される $\text{NH}_3$ 含有ガス浄化装置の基本構成を示す図。

[図2]本発明に適用される前処理用触媒層の構成例を示す図。

[図3]本発明の原理を説明する補足図。

[図4]本発明の別の実施例の基本構成を示す説明図。

[図5]従来技術を説明する図。

### 符号の説明

[0022] 1…前処理触媒層、2… $\text{NH}_3$ 分解触媒層、3… $\text{NH}_3$ 酸化成分を有する流路、4… $\text{NH}_3$ 酸化成分を有しない流路、5…予熱器、6…ストリップング塔、7…キャリアガス、8…希釈空気、9…触媒塔、10…中和槽、11…ポンプ、12…貴金属系酸化触媒層、13…処理済みガス、14…被処理ガス。

### 発明を実施するための最良の形態

[0023] 図1は、本発明の一実施例を示す $\text{NH}_3$ 含有ガス浄化装置を示す説明図である。図1において、 $\text{NH}_3$ を酸化してNOを生成する機能を有する触媒層の流路と、このような機能を有しない触媒層の流路とを有する前処理触媒層1と、脱硝機能と、 $\text{NH}_3$ を酸化してNOを生成する機能とを併せもつ $\text{NH}_3$ 分解触媒層2が触媒塔9のガス流れ方向に沿って設けられている。

[0024] このような構成において、被処理ガス14としての高濃度 $\text{NH}_3$ 含有ガスは、前処理触媒層1に流入し、その一部が、 $\text{NH}_3$ を酸化してNOを生成する機能を有する触媒層を通過して $\text{NH}_3$ の一部がNOとなり、一方、 $\text{NH}_3$ を酸化する機能を有しない触媒層を通過するガス中の $\text{NH}_3$ は酸化されることなく前処理触媒層2を通過する。このようにして $\text{NH}_3$ の一部がNOに酸化され、 $\text{NH}_3$ 濃度が、後流の $\text{NH}_3$ 分解触媒層2における処理に適した濃度となったガスは、次いで $\text{NH}_3$ 分解触媒層2に流入し、ここで脱硝反応と $\text{NH}_3$ 酸化反応との協奏作用によって処理され、 $\text{NH}_3$ およびNO濃度が共に数ppm以下まで低減される。

[0025] 本実施例によれば、前処理触媒層1に、貴金属成分を含む、 $\text{NH}_3$ 酸化機能を有する触媒層と、含まない触媒層を設けたことによって、ある程度条件が変動しても被処

理ガス中の $\text{NH}_3$ を部分的に分解して $\text{NH}_3$ 濃度を、後流の $\text{NH}_3$ 分解触媒層2における処理に適した濃度まで低減することができる。このように前記前処理触媒層1と $\text{NH}_3$ 分解触媒層2とを組み合わせることにより、不要なNOを副生することなく、 $\text{NH}_3$ を効率よく分解、処理することができる。

[0026] また、本実施例によれば、従来技術では触媒の劣化や $\text{NO}_x$ 生成のため処理することが難しかった高濃度の $\text{NH}_3$ 含有ガスを、 $\text{NO}_x$ を副生することなく高効率で除去することができるので、従来必要であった、 $\text{NH}_3$ 濃度を処理可能な濃度まで希釈する空気や水蒸気量を大幅に減らすことができ、ランニングコストを低減することができる。さらに、反応熱による触媒の異常加熱による劣化を防止できる効果や、運転条件の変動に影響されにくいという効果もある。

[0027] 本発明において、 $\text{NH}_3$ を酸化して $\text{NO}_x$ を生成する機能を有する触媒層と、該機能を有さない触媒層とからなる前処理触媒層とは、例えばコーージェライトなどのセラミックスからなるハニカム、無機繊維不織布や金属薄板などからなるコルゲートハニカムのように、各流路が入口から出口まで単一流路で構成された形状の触媒体（ハニカム触媒）であって、その流路断面の一部が白金(Pt)、パラジウム(Pd)またはロジウム(Rh)が担持されたゼオライト、シリカ、チタニア、ジルコニア、アルミナなどからなる $\text{NH}_3$ 酸化活性成分を含む触媒体からなり、他の流路断面の部分が前記 $\text{NH}_3$ 酸化活性成分を含まない触媒体からなる触媒層をいう。

[0028] 酸化活性成分を含む触媒層の流路部分と含まない触媒層の流路部分の配置構造はどのようなものであっても良く、例えば、図2(A)、(B)または(C)に示したように、触媒成分を担持させた流路を、例えば縞状、千鳥状、海島状などに配列したものが好適に使用される。貴金属触媒成分を含む触媒層の流路と含まない触媒層の流路を形成するに当たり、流路の分画数を大きくすると、 $\text{NH}_3$ 酸化反応熱を貴金属触媒を含む流路から含まない流路に逃がすことができるので、触媒入口部分での異常な温度上昇による触媒劣化をさらに防止することができる。

[0029] 本発明において、前処理触媒層における酸化活性成分としての貴金属担持量は特に限定されないが、ゼオライトやシリカなどの担体に対しては0.05wt%～10wt%の範囲が好結果を与える。一方、排ガス流路に対する貴金属担持量が多い方がよいが

、貴金属担持量の増加は価格の上昇を招くので、例えば0.01g/リットル以上、好ましくは0.1g〜2g/ リットルである。

[0030] 本発明において、脱硝機能と、 $\text{NH}_3$  を酸化して $\text{NO}_x$ を生成する機能とを併せもつ  $\text{NH}_3$  分解触媒は、例えば脱硝触媒成分としてチタン(Ti)酸化物を主成分とし、活性成分にバナジウム(V)酸化物を添加したものに、貴金属としてPtを担持したゼオライトや多孔質シリカを疎らに存在させた特開昭05-146634号公報や特開2000-317272号公報に開示した触媒、すなわち、チタン、バナジウム、タングステン、モリブデンから選ばれる一種以上の元素の酸化物からなる組成物を第一成分とし、白金、パラジウム、ロジウムから選ばれる貴金属の塩類もしくはゼオライト、アルミナ、シリカなどの多孔体にあらかじめ担持された前記貴金属を含有する組成物を第二成分とした組成物からなる触媒を使用することができる。 $\text{NH}_3$  分解触媒の形状は、前処理触媒と同様、例えば各種ハニカム状担体に触媒成分を公知の方法で担持したものが使用されるが、特に限定されるものではなく、板状触媒の積層体等、どのようなものであってもよい。

[0031] 本発明において、前処理触媒層における、 $\text{NH}_3$  を酸化してNOを生成する機能を有する触媒層の流路と、該機能を有しない触媒層の流路への $\text{NH}_3$  含有ガスの供給量の制御は、前処理触媒層出口ガス中の $\text{NH}_3$  濃度が $\text{NO}_x$ 濃度よりも大きくなるように、これら両方の触媒層の流路断面における存在割合を調整することによって行われる。この場合、予め前処理触媒層で酸化分解しておきたい $\text{NH}_3$  の割合と、全ガス流路に対する酸化活性を有する触媒層の流路の占める割合とが等しくなるように選定すると所望の結果が得られ易い。

[0032] 図4は、本発明を、半導体工場などから排出される排水処理に応用した実施例を示す装置系統図である。図4において、この装置は、 $\text{NH}_3$  含有排水の中和槽10と、該中和槽10にポンプ11を介して連結された予熱器5およびストリッピング塔6と、該ストリッピング塔6の後流に配置された触媒塔9と、該触媒塔9内に、ガス流れ方向に沿って順次配列された前処理触媒層1および $\text{NH}_3$  分解触媒層2とから主として構成されている。7は、キャリアガス、8は、希釈空気である。

[0033] このような構成において、 $\text{NH}_3$  含有排水は、まず中和槽10に流入し、ここで、例え



ば水酸化ナトリウムによってpHが7以上に調整された後、ポンプ11および予熱器5を経て所定温度でストリッピング塔6に流入し、ここでアンモニアがストリッピングされて気相に移行する。ストリッピング後のアンモニアを含むガスは、必要に応じて空気で希釈されたのち、後流の触媒塔9に導かれ、ここで前処理触媒層1で $\text{NH}_3$ の一部が $\text{NO}_x$ に変換され、 $\text{NH}_3$ 分解触媒層2における処理に適した $\text{NH}_3$ 濃度になったのち、 $\text{NH}_3$ 分解触媒2に流入し、脱硝機能と $\text{NH}_3$ を酸化してNOを生成する機能とのバランスにより、 $\text{NH}_3$ が、効率よく $\text{N}_2$ と $\text{H}_2\text{O}$ に分解、無害化される。

[0034] 本実施例によれば、高濃度の $\text{NH}_3$ を含有する排水であっても、該排水中の $\text{NH}_3$ を気相中に移行させたのち、効率よく無害化することができる。また、装置のコンパクト化に加え、希釈空気等の使用量を極力低レベルに抑えて、装置全体の省エネルギー化を図ることができる。

次に本発明の具体的実施例を説明する。

### 実施例 1

[0035] 水素置換型モルデナイト粉末(東ソー社製HSZ-650、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=23$ )50gに対し、重量割合でPtが0.5%になるように塩化白金酸( $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )の水溶液を規定量加えて蒸発乾固した後、550℃で2時間焼成してPt-モルデナイト触媒を得た。これをシリカゾルと水でスラリー化し、市販のシリカ・アルミナ繊維製コルゲートハニカム担体(150角-20L、ニチアス社製ハニクル3722)にコーティングした後、風乾2時間、120℃乾燥2時間、500℃焼成2時間によりハニカム形状のPt-モルデナイト触媒を得た。本触媒のPt担持量は0.75g/Lである。これを25mm幅で切断し25×150-20Lの $\text{NH}_3$ 酸化成分を含む触媒流路部を得た。なお、触媒の大きさ表す際の単位として省略されているものは、全てmmである。以下の各実施例においても同様である。

[0036] 一方、上記と同様のコルゲートハニカム担体を、触媒成分を担持しないで25×150-20Lの帯状に切断し、 $\text{NH}_3$ 酸化成分を含まない触媒流路部を得た。

上記酸化成分を含む流路部と酸化成分を含まない流路部とを交互に6段積層した後、周囲を金属枠で覆い、150角-20Lの前処理用触媒体(図2(A)相当)を得た。

[0037] 一方、排ガス処理の後流部に設けられる酸化触媒層を下記のように製造した。1.33×10<sup>-2</sup>wt%の塩化白金酸( $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )水溶液1Lに、微粒シリカ粉末(富田製薬

社製、マイコンF) 100gを加えて砂浴上で蒸発乾固し、空气中、500℃で2時間焼成して0.05wt%Pt・SiO<sub>2</sub>を調製して第1成分の触媒粉末を得た。これとは別に、酸化チタン粉末(石原産業社製MCH、SO<sub>4</sub>含有量:3wt%) 46.7kgにパラタングステン酸アンモニウム((NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>H<sub>10</sub>・W<sub>12</sub>O<sub>46</sub>・6H<sub>2</sub>O) 7.43kg、メタバナジン酸アンモニウム3.0kgとを加えてニーダを用いて混練し、得られたペーストを造粒後乾燥、550℃で2時間焼成した。得られた顆粒を粉碎して第2成分である触媒粉末(Ti/W/V=91/5/4(原子比))を得た。得られた第2成分2.0kgと第1成分202gとを水306kgに懸濁させて得たスラリーに、アルミナ・シリカ繊維製コルゲートハニカム担体(ニチアス製ハニクル3722、150角-100L)を浸漬して担体にスラリーを含浸した後、エアブローで液切りし、大気中で乾燥後、500℃で2時間焼成し、排ガス後流部に設置するNH<sub>3</sub>分解触媒層を得た。

## 実施例 2

- [0038] 実施例1の前処理用触媒層の調製法を以下のように変更した以外は、上記実施例1と同様の方法で前処理触媒層を得た。

実施例1で用いたシリカアルミナ繊維製コルゲートハニカム(150角-20L)に30%TiO<sub>2</sub>ゾル(石原産業社製)を含浸後、エアブローにより液切り、150℃で乾燥した。これを30幅に切断後、3個をジニトロジアンミン白金溶液(Pt濃度:1.33g/L)に含浸・再度乾燥し、残りの2個と共に600℃で焼成した。両者を交互に積層して前処理用触媒層とした。

## 実施例 3

- [0039] 実施例1の前処理用触媒層の調製法を以下のように変更した以外は、上記実施例1と同様の方法で前処理触媒層を得た。

市販コージェライト製ハニカム担体(日立金属社製、セル数300cpsi、150角-20L)をアルミナゾル(日産化学社製、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量20%)に含浸後、液切り、乾燥および450℃で2時間焼成してAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を30g/L担持した担体を得た。この担体に対し、硝酸パラジウムの硝酸溶液(Pd濃度:1g/L)をスポイドでハニカムの単セル内に流し込み、図2(B)のように千鳥状にPdが担持された部分と担持されない部分を存在させ、これを乾燥および600℃で2時間焼成して前処理触媒層を得た。本触媒のPd担持部分におけるPd担持量は約2g/Lであった。

## 実施例 4

[0040] 実施例2の前処理用触媒層の調製法におけるジニトロジアンミン白金溶液を硝酸ロジウム(Rh濃度:0.65g/L)溶液に変えた以外は、上記実施例2と同様にして前処理用の触媒を調製した。本触媒におけるRh担持部のRh担持量は1g/Lであった。

[0041] [比較例1〜4]

実施例1〜4における前処理触媒層を、該前処理触媒における貴金属成分を全体に均一に担持して150角-20Lの貴金属担持触媒に変えた以外は、上記各実施例と同様にして比較例1〜4の触媒層とした。

[0042] 実施例1〜4および比較例1〜4で得られた前処理触媒体を、反応器のガス流通方向に沿って前流側に配置し、後流側に実施例1で調整したNH<sub>3</sub>分解触媒を充填し、反応器入口の前処理触媒側から200℃または300℃に加熱したガス(NH<sub>3</sub>:3%、水蒸気:12%、残り:空気)を50m<sup>3</sup>/hで送り、反応器出口で残存するNH<sub>3</sub>およびNOの濃度を測定した。反応器入口温度と、反応器出口NH<sub>3</sub>濃度およびNO濃度を表1にまとめて示した。

[0043] [表1]

処理法	反応器入口温度 (℃)	反応器出口における濃度 (ppm)	
		NH <sub>3</sub>	NO
実施例 1	200	2	0.1
実施例 2	200	4	0.1
実施例 3	300	5	5
実施例 4	300	3	4
比較例 1	200	1以下	8000
比較例 2	200	1以下	12000
比較例 3	300	1以下	9000
比較例 4	300	1以下	14000

[0044] 表1から明らかなように、比較例1〜4の方法では、何れも反応器の出口でNH<sub>3</sub>が検出されず、大量のNOの発生が認められた。これに対し、実施例1〜4では、NH<sub>3</sub>およびNO濃度が共に5ppm以下に処理されており、前処理触媒を用いた本発明によれば、多量のNO<sub>x</sub>を副生させることなく、NH<sub>3</sub>を効率よく、分解、処理できたことが分かる。

## 産業上の利用可能性

[0045] 排ガスや排水中の $\text{NH}_3$ に対する規制は強化される方向にあり、 $\text{NH}_3$ 分解技術に対する需要は今後益々増大すると考えられる。従って、多元機能触媒( $\text{NH}_3$ 分解触媒)で処理できる $\text{NH}_3$ 濃度範囲を大幅に広げ、これまで適用を断念するか、大量の希釈ガスを用いて濃度を下げた後、適用してきた高濃度 $\text{NH}_3$ 含有ガスについても、少量の前処理触媒を追加するだけで処理できるようにした本発明は、上記ニーズにマッチするものであり、将来性が高い技術である。



## 請求の範囲

- [1] アンモニア( $\text{NH}_3$ )を含有するガスを、 $\text{NH}_3$ を酸化して一酸化窒素( $\text{NO}$ )を生成する機能を有する触媒層と、該機能を有さない触媒層とを並列に有する前処理触媒層を通過させた後、脱硝機能と、 $\text{NH}_3$ を酸化して $\text{NO}$ を生成する機能とを併せもつ触媒層を通過させることを特徴とする $\text{NH}_3$ 含有ガスの処理方法。
- [2] 前記前処理触媒層が、流路断面の一部が、白金( $\text{Pt}$ )、パラジウム( $\text{Pd}$ )またはロジウム( $\text{Rh}$ )が担持されたゼオライト、シリカ、チタニア、ジルコニアおよびアルミナから選ばれた $\text{NH}_3$ 酸化活性成分を含む触媒層からなり、該流路断面の他の部分が前記 $\text{NH}_3$ 酸化活性成分を含まない触媒層からなることを特徴とする請求項1に記載の方法。
- [3] 前記脱硝機能と、 $\text{NH}_3$ を酸化して $\text{NO}$ を生成する機能とを併せもつ触媒が、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )と、バナジウム( $\text{V}$ )、タングステン( $\text{W}$ )およびモリブデン( $\text{Mo}$ )のうち少なくとも1種の酸化物と、白金( $\text{Pt}$ )を担持したゼオライト、チタニア、アルミナまたはジルコニアとを含むことを特徴とする請求項1または2に記載の方法。
- [4] 前記前処理触媒層で処理したガス中の $\text{NH}_3$ 濃度が $\text{NO}_x$ 濃度よりも大きくなるように、前処理触媒における $\text{NH}_3$ を酸化して $\text{NO}$ を生成する機能を有する触媒層の流路と、該機能を有さない触媒層の流路への $\text{NH}_3$ 含有ガスの供給量を制御することを特徴とする請求項1〜3の何れかに記載の方法。
- [5] 前記 $\text{NH}_3$ を含有するガスが、排水中の $\text{NH}_3$ を気相中に移行させた後のガスである請求項1〜4の何れかに記載の方法。
- [6] アンモニア( $\text{NH}_3$ )を含有するガスの流路断面にガス流れ方向に沿って、 $\text{NH}_3$ を酸化して一酸化炭素( $\text{NO}$ )を生成する機能を有する前処理触媒層と、脱硝機能と、 $\text{NH}_3$ を酸化して $\text{NO}$ を生成する機能を併せ持つ触媒層とを順次設けた $\text{NH}_3$ 含有ガスの処理装置であって、前記前処理触媒層は、流路断面の一部が、白金( $\text{Pt}$ )、パラジウム( $\text{Pd}$ )またはロジウム( $\text{Rh}$ )が担持されたゼオライト、シリカ、チタニア、ジルコニアおよびアルミナからなる群から選ばれた $\text{NH}_3$ 酸化活性成分を含む触媒層からなり、該流路断面の他の部分が前記 $\text{NH}_3$ 酸化活性成分を含まない触媒層からなることを特徴とする $\text{NH}_3$ 含有ガスの処理装置。
- [7] 前処理触媒層出口ガス中の $\text{NH}_3$ 濃度が $\text{NO}_x$ 濃度よりも大きくなるように、前処理触

媒層における前記 $\text{NH}_3$  酸化活性成分を含む触媒層と、該酸化成分を含まない触媒層との割合を設定した請求項6記載の装置。

- [8] 前記ガス流路断面の一部が、白金(Pt)、パラジウム(Pd)またはロジウム(Rh)が担持されたゼオライト、シリカ、チタニア、ジルコニアおよびアルミナから選ばれた $\text{NH}_3$  酸化活性成分を含む触媒層からなり、該流路断面の他の部分が前記 $\text{NH}_3$  酸化活性成分を含まない触媒層からなる、請求項6または7記載の装置に用いる前処理触媒。

[2005年2月28日 (28. 02. 05) 国際事務局受理：出願当初の請求の範囲8は  
取り下げられた；出願当初の請求の範囲1, 5, 6は補正された；  
他の請求の範囲は変更なし。]

請求の範囲

[1] (補正後) 高濃度のアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) を含有するガスを、 $\text{NH}_3$  を酸化して一酸化窒素 ( $\text{NO}$ ) を生成する機能を有する前処理触媒層を通過させた後、脱硝機能と、 $\text{NH}_3$  を酸化して  $\text{NO}$  を生成する機能とを併せもつ脱硝触媒層を通過させる  $\text{NH}_3$  含有ガスの処理方法において、前記前処理触媒層内に前記機能を有さない触媒層を並列に設けたことを特徴とする触媒熱劣化防止方法。

[2] 前記前処理触媒層が、流路断面の一部が、白金 (Pt)、パラジウム (Pd) またはロジウム (Rh) が担持されたゼオライト、シリカ、チタニア、ジルコニアおよびアルミナから選ばれた  $\text{NH}_3$  酸化活性成分を含む触媒層からなり、該流路断面の他の部分が前記  $\text{NH}_3$  酸化活性成分を含まない触媒層からなることを特徴とする請求項1に記載の方法。

[3] 前記脱硝機能と、 $\text{NH}_3$  を酸化して  $\text{NO}$  を生成する機能とを併せもつ触媒が、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) と、バナジウム (V)、タングステン (W) およびモリブデン (Mo) のうち少なくとも1種の酸化物と、白金 (Pt) を担持したゼオライト、チタニア、アルミナまたはジルコニアとを含むことを特徴とする請求項1または2に記載の方法。

[4] 前記前処理触媒層で処理したガス中の  $\text{NH}_3$  濃度が  $\text{NO}_x$  濃度よりも大きくなるように、前処理触媒における  $\text{NH}_3$  を酸化して  $\text{NO}$  を生成する機能を有する触媒層の流路と、該機能を有さない触媒層の流路への  $\text{NH}_3$  含有ガスの供給量を制御することを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の方法。

[5] (補正後) 前記高濃度の  $\text{NH}_3$  を含有するガスが、3%の  $\text{NH}_3$  含有ガスを含むことを特徴とする請求項1～4の何れかに記載の方法。

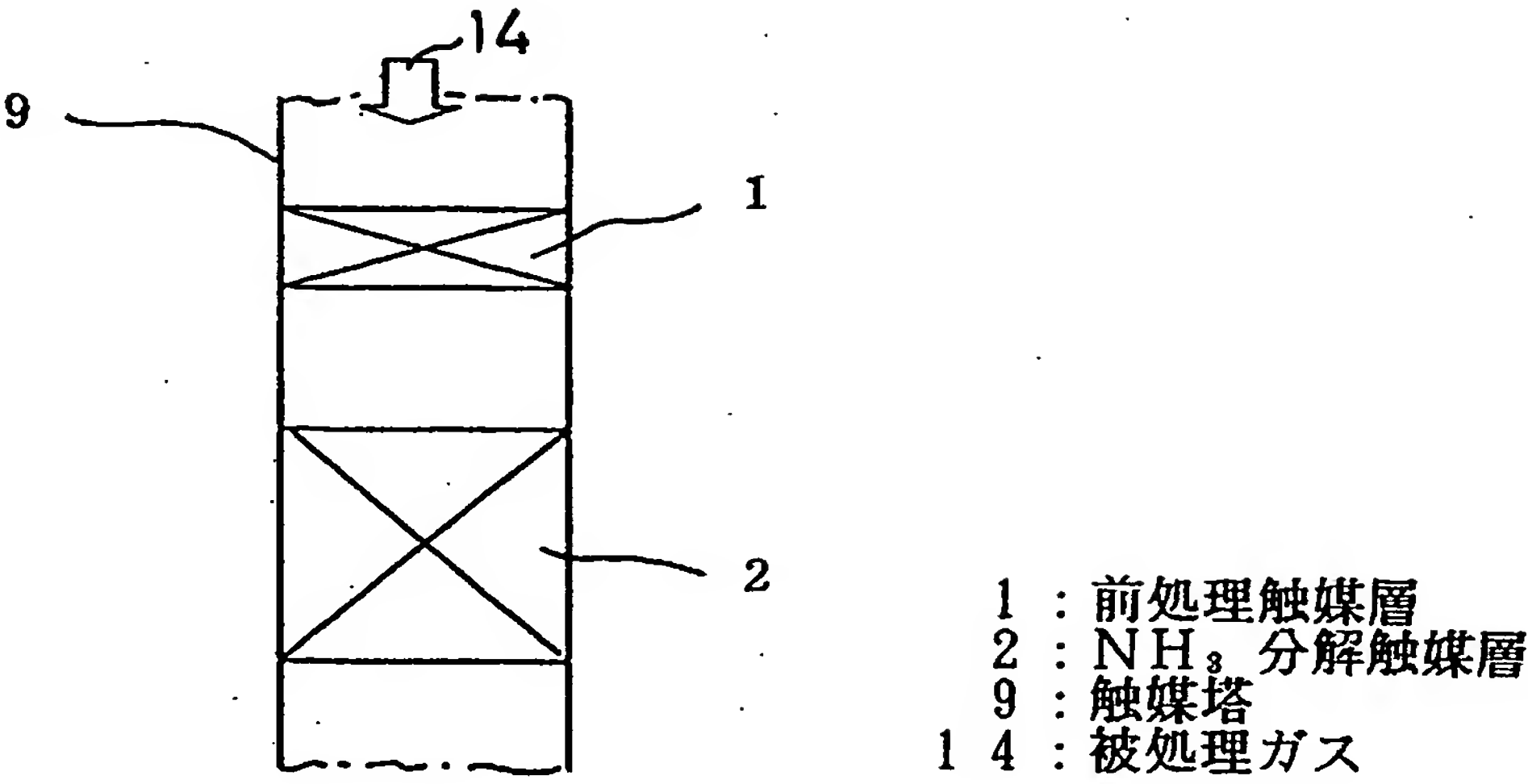
[6] (補正後) アンモニア ( $\text{NH}_3$ ) を含有するガスの流路断面にガス流れ方向に沿って、 $\text{NH}_3$  を酸化して一酸化炭素 ( $\text{NO}$ ) を生成する機能を有する前処理触媒層と、脱硝機能と、 $\text{NH}_3$  を酸化して  $\text{NO}$  を生成する機能を併せ持つ触媒層とを順次設けた  $\text{NH}_3$  含有ガスの処理装置であって、前記前処理触媒層は、流路断面の一部が、白金 (Pt)、パラジウム (Pd) またはロジウム (Rh) が担持されたゼオライト、シリカ、チタニア、ジルコニアおよびアルミナからなる群から選ばれた  $\text{NH}_3$  酸化活性成分を含む触媒層からなり、該流路断面の他の部分が前記  $\text{NH}_3$  酸化活性成分を含まない触媒層からなることを特徴とする触媒熱劣化を防止した  $\text{NH}_3$  含有ガスの処理装置。

[7] 前処理触媒層出口ガス中の $\text{NH}_3$ 濃度が $\text{NO}_x$ 濃度よりも大きくなるように、前処理触媒層における前記 $\text{NH}_3$ 酸化活性成分を含む触媒層と、該酸化成分を含まない触媒層との割合を設定した請求項6記載の装置。

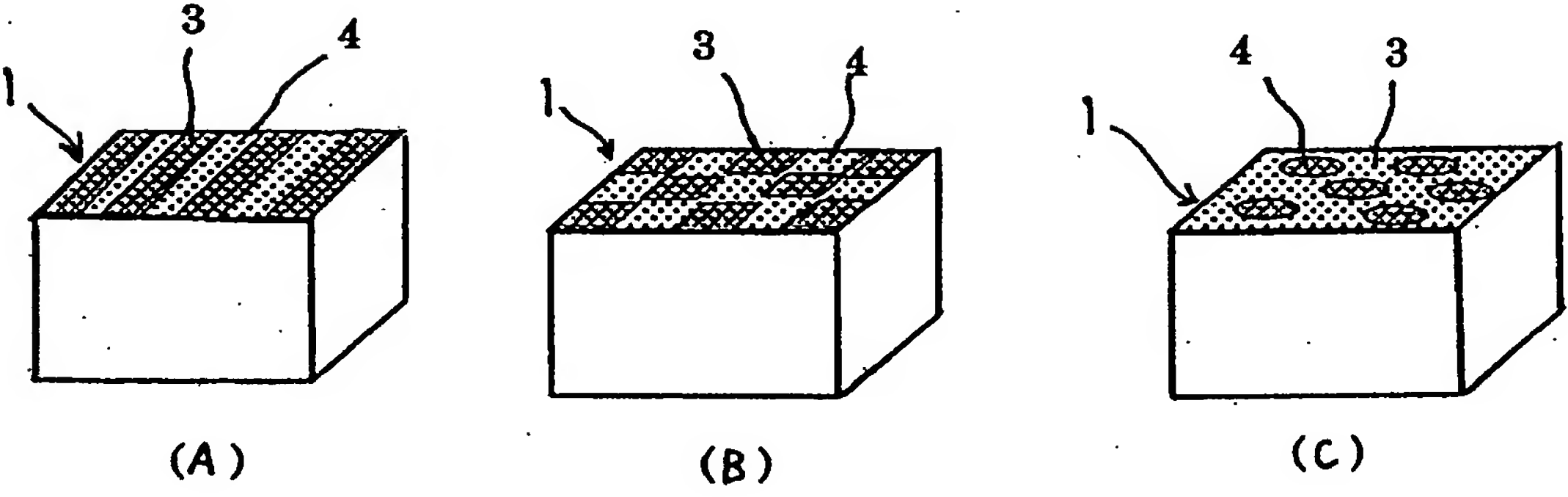
[8] (削除)



[図1]

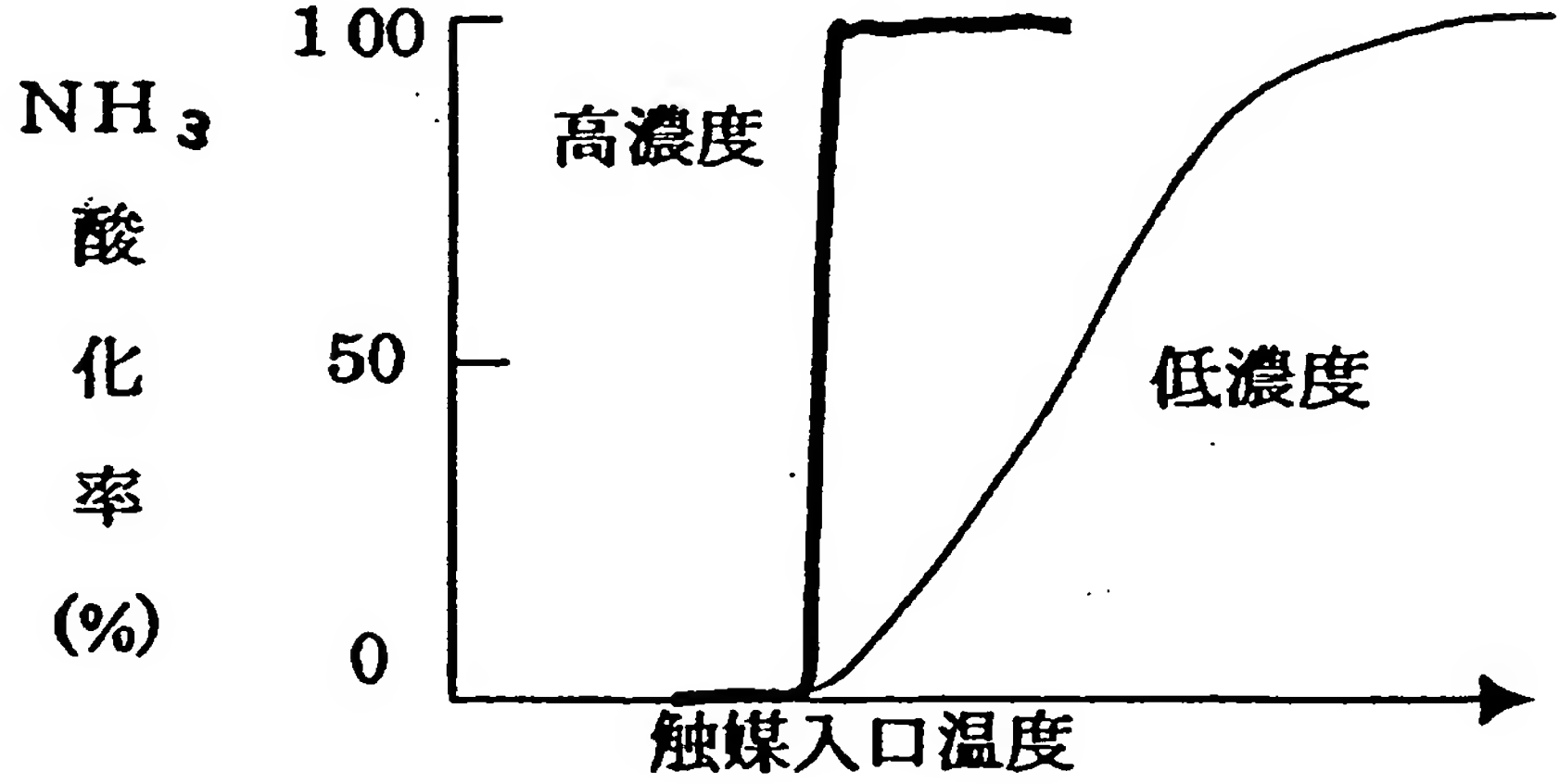


[図2]

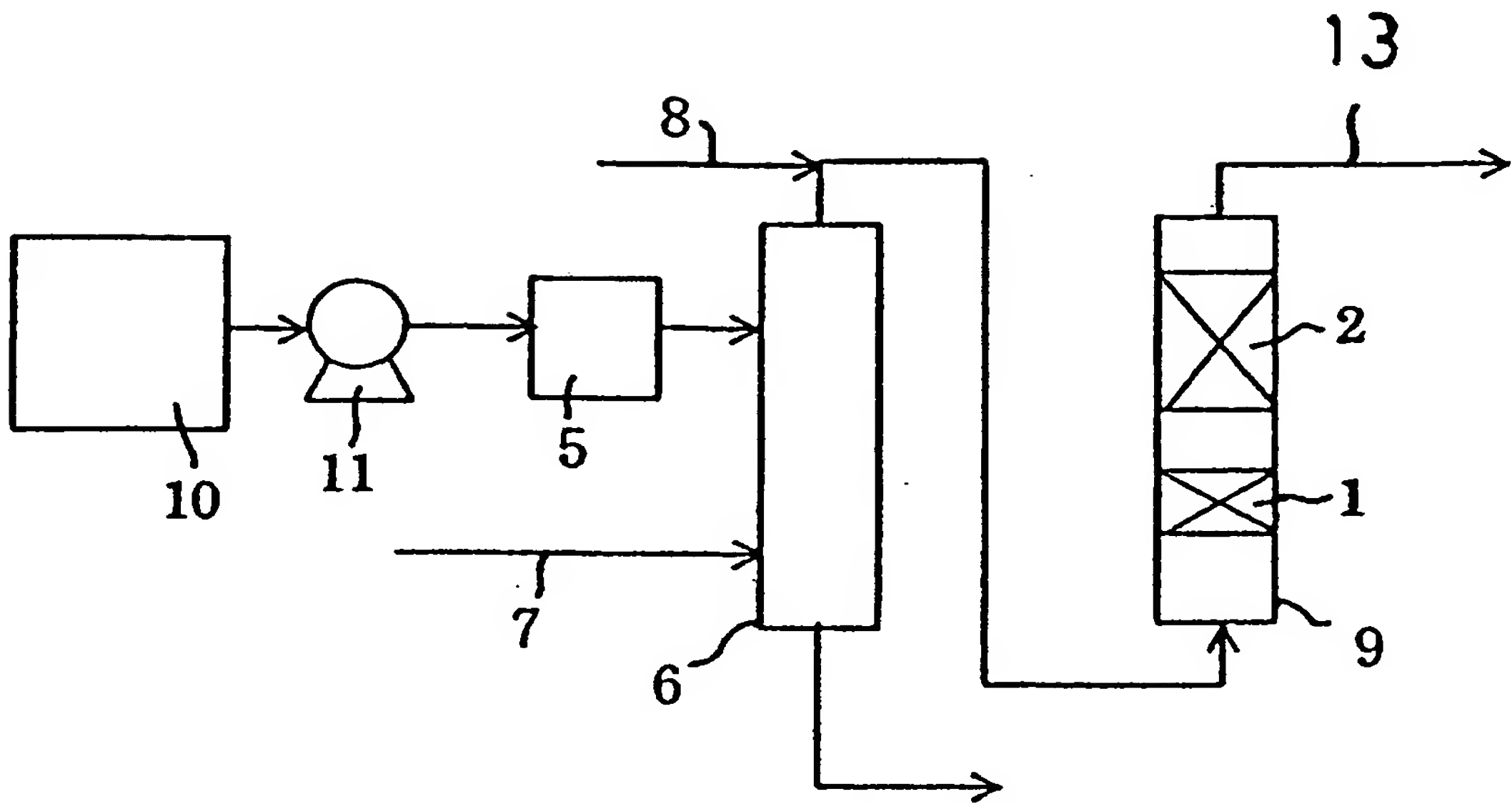


- 1 : 前処理触媒層  
3 :  $\text{NH}_3$  酸化成分を有する触媒層  
4 :  $\text{NH}_3$  酸化成分を有しない触媒層

[図3]

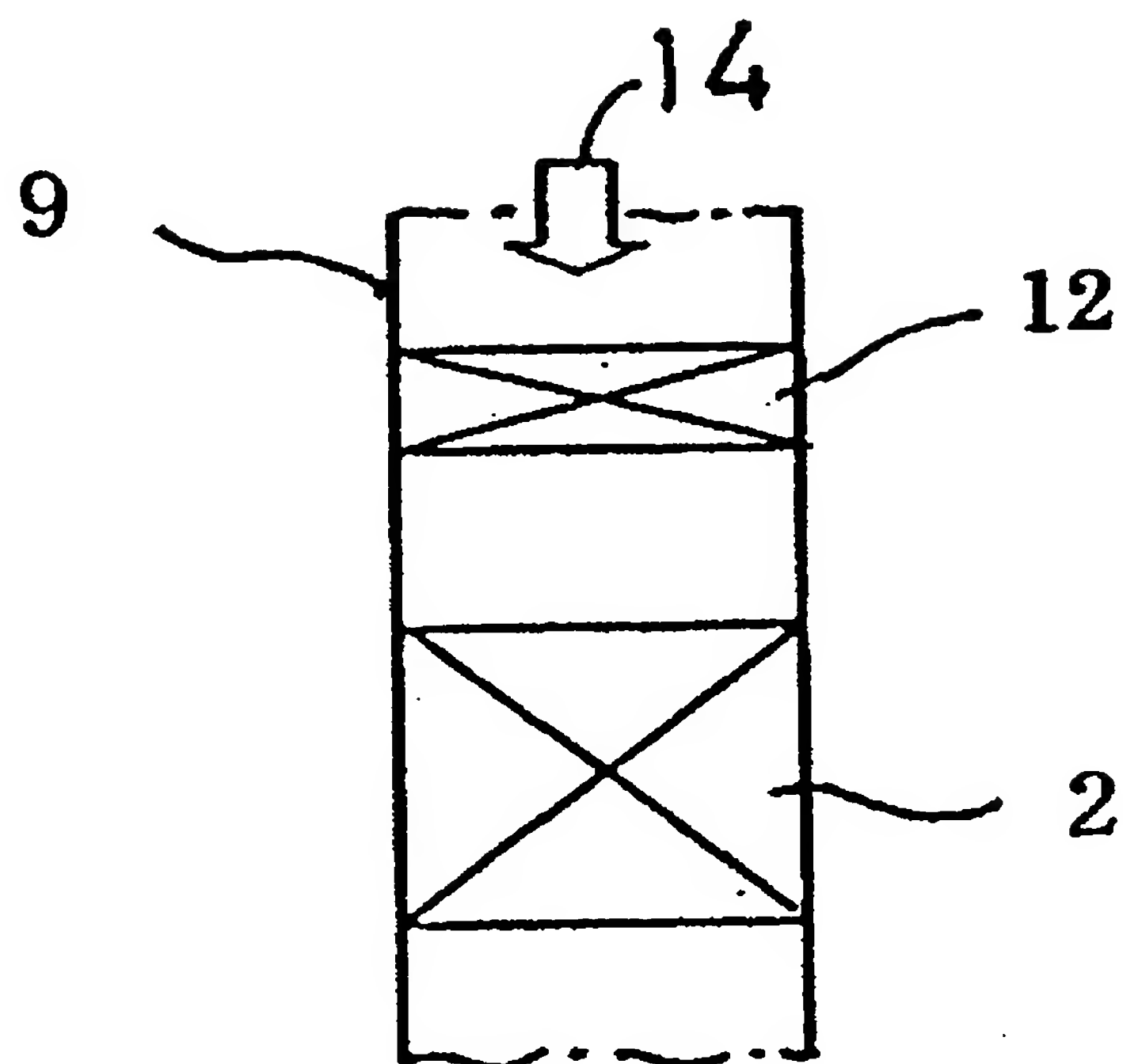


[図4]



- 1 : 前処理触媒層
- 2 :  $\text{NH}_3$  分解触媒層
- 5 : 予熱器
- 6 : ストリッピング塔
- 7 : キャリアガス
- 8 : 希釈空気
- 9 : 触媒塔
- 10 : 中和槽
- 11 : ポンプ
- 13 : 処理済みガス

[図5]



- 2 : NH<sub>3</sub> 分解触媒層  
9 : 触媒塔  
1 2 : 貴金属系酸化触媒層  
1 4 : 被処理ガス

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016868

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B01D53/58, B01J23/46, B01J29/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B01D53/58, B01J23/46, B01J29/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 56-65621 A (Toyota Motor Co., Ltd. et al.), 03 June, 1981 (03.06.81), Claims; page 2, upper right column, line 14 to lower left column, line 6; Fig. 1 (Family: none)	1, 2, 4, 6-8 3, 5
Y	JP 5-146634 A (Babcock-Hitachi Kabushiki Kaisha), 15 June, 1993 (15.06.93), Claims 1 to 4 & EP 544282 A1 & US 5409681 A	3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
09 December, 2004 (09.12.04)

Date of mailing of the international search report  
28 December, 2004 (28.12.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016868

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-317272 A (Babcock-Hitachi Kabushiki Kaisha), 21 November, 2000 (21.11.00), Claims 1 to 5 (Family: none)	5
A	JP 52-100365 A (Ricoh Co., Ltd.), 23 August, 1977 (23.08.77), & US 4179407 A	1-8

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. <sup>7</sup> B01D53/58, B01J23/46, B01J29/22

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. <sup>7</sup> B01D53/58, B01J23/46, B01J29/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 56-65621 A (トヨタ自動車工業株式会社 外1名) 1981.06.03 特許請求の範囲, 第2頁右上欄第14行-同頁左下欄第6行, 第1図 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 6-8 3, 5
Y	JP 5-146634 A (パプコック日立株式会社) 1993.06.15 請求項1-4 & EP 544282 A1 & US 5409681 A	3
Y	JP 2000-317272 A (パプコック日立株式会社) 2000.11.21 請求項1-5 (ファミリーなし)	5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.12.2004

国際調査報告の発送日

28.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

横山 敏志

4G

2927

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号

## 第IV欄 要約 (第1ページの5の続き)

本発明は、アンモニア ( $\text{NH}_3$ ) 含有ガスの処理方法および装置に係り、特に、排ガス中の  $\text{NH}_3$  または廃液中から気相に追い出された  $\text{NH}_3$  を無害化する方法であって、高濃度の  $\text{NH}_3$  を高効率で窒素に酸化、分解することができる  $\text{NH}_3$  含有ガスの処理方法および装置に関する。

本発明では、触媒塔 (9) を流通する  $\text{NH}_3$  含有ガスを、 $\text{NH}_3$  を酸化して  $\text{NO}$  を生成する機能を有する触媒層の流路と、この機能を有さない触媒層の流路とを並列に有する前処理触媒層 (1) に接触させた後、脱硝機能と、 $\text{NH}_3$  を酸化して  $\text{NO}$  を生成する機能とを併せもつ触媒層 (2) に接触させて浄化する。

本発明によれば、高濃度の  $\text{NH}_3$  を含有するガスであっても、触媒層の熱的劣化を招くことなく、また副生物である  $\text{NO}_x$  の発生を増加させることなく効率よく処理することができる。